

# PATÈNT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

59-008773

(43)Date of publication of application: 18.01.1984

(51)Int.CI.

CO9D 5/02 CO9D 3/727

(21)Application number: 57-117255

(71)Applicant: NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing:

05.07.1982

(72)Inventor: KASHIWARA AKIO

IKEDA SHUJI

# (54) OXIDATIVE POLYMERIZATION TYPE AQUEOUS EMULSION AND PREPARATION THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: The titled emulsion, prepared by dispersing a copolymer consisting of a (semi)drying oil fatty acid and glycidyl ester of an a, ß-ethylenically unsaturated acid, having a specific number-average molecular weight in water, and capable of giving coating films having improved water, solvent, chemical and corrosion resistance.

CONSTITUTION: An oxidiative polymerization type aqueous emulsion prepared by dispersing a copolymer obtained by emulsion polymerizing (A) 2W60pts.wt. monomer, modified with a fatty acid, and obtained from (i) a drying oil fatty acid and/or a semidrying oil fatty acid, e.g. tung oil fatty acid, and (ii) glycidyl ester of an a,  $\beta$ -ethylenically unsaturated acid, e.g. glycidyl acrylate, with (B) 98W40pts.wt. copolymerizable another a,  $\beta$ -ethylenically unsaturated monomer, e.g. acrylic acid, and if necessary (C) a surfactant and/or a high polymeric protective colloid, and having about 20,000W300,000 number-average molecular weight in water.

EFFECT: Improved corrosion resistance not inferior to that of the conventional solvent type alkyd resin coating material.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## 

①特許出願公開

# <sup>⑫</sup> 公開特許公報 (A)

昭59-8773

⑤ Int. Cl.³C 09 D 5/023/727

識別記号

庁内整理番号 6516-4 J

6516-4 J

⑬公開 昭和59年(1984)1月18日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

◎酸化重合型水性エマルションならびにその製造法

②特

願 昭57-117255

22出

願 昭57(1982)7月5日

⑫発 明 者 柏原章雄

寝屋川市池田中町19番17号日本 ペイント株式会社内 ⑫発 明 者 池田修治

寝屋川市池田中町19番17号日本 ペイント株式会社内

切出 願 人 日本ペイント株式会社

大阪市大淀区大淀北2丁自1番

2号

個代 理 人 弁理士 伊藤武雄

明 和 甚

1. 発明の名称

酸化重合型水性エマルションならびにその 製造法

2. 特許請求の範囲

(11) 乾性油脂肪酸および/または半乾性油脂肪酸とα、βーエチレン性不飽和酸質性単量体2~60種間酚酸質性単量体2~60種間酚酸質性甲量体98~10種間のα、βーエチレン性不飽和甲量体98~40種間ののな、βーエチレン性不飽和甲量体98~40種間のののののの共働合体を水中に分散させてなる酸化質合型水性エマルション。

(2) 乾性油脂肪酸又は、半乾性油脂肪酸が半り 油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、フマニ油脂肪酸、 サフラワー油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ゴマ油脂肪 酸、ケシ油脂肪酸、トール油脂肪酸、ぬか油脂肪 酸、トウモロコシ油脂肪酸、あるいはヒマワリ油 脂肪酸である特許請求の範囲第1項記載のエマル ション、

(3)α. β-エチレン性不飽和酸のグリシジルエステルがアクリル酸グリシジルエステルのるや はメタクリル酸グリシジルエステルである特許請求の範囲第1項あるいは第2項記載のエマルション。

(4) 共連合可能な他のα. βーエチレン性不飽和単量体がアクリル酸およびメタクリル酸ル それらの ヒドロキシアルキルエステル、アルキルエステル スチレン 誘導 はっぱい またはアクリロニトリルからなる 群より 遺ばれる 1 種または 2 種以上の単量体 である 特許請求の 範囲第 1 項~第 3 項のいづれかに記載のエマルション。

(5) 乾性油脂肪酸および/または半乾性油脂肪酸にα. βーエチレン性不飽和酸のグリシジルエステルを反応させて得た脂肪酸変性単量体2~60重量部と、共難合可能な他のα. βーエチレン性不飽和単量体98~40重量部とを界面活性剤および/または高分子保護コロイドの存在下に乳

化低合せしめることを特徴とする酸化塩合型水性 エマルションの製造方法。

(6) 乾性油脂肪酸又は半乾性油脂肪酸が半り油脂肪酸、脱水にマシ油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、大豆油脂肪酸、 コマ油脂肪酸、 ケシ油脂肪酸、トール油脂肪酸、 ぬか油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸あるいはヒマワリ油脂肪酸である特許請求の範囲第5項記載の方法。

( 7 ) α . β - エチレン性不飽和酸のグリシジルエステルがアクリル酸グリシジルエステルである特許請求の範囲第5項あるいは第6項記載の方法。

(8) 共重合可能な他のα、B-エチレン性不飽和単量体がアクリル酸およびメタクリル酸ル それらのにドロキシアルキルエステル、アルキルボ みテルまたはアミド類、スチレン、スチレン誘 はれる でいまたは2種以上の単質体である特許請求の範囲第5項~第7項のいづれかに記載の方法。

(9) 脂肪酸変性単量体 4~40重量部と、共重

合可能な他のα、βーエチレン性不飽和単聞体 9 6~60 重量部を乳化重合させる特許請求の範囲第5項記載の方法。、

(10) 界面活性剤がアルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸石けん、アルキル硫酸エステル等の酸イオン性活性剤および/またはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等の乳脂がある特許請求の範囲第5項記載の方法。

(111) 高分子保護コロイドが水溶性アルキド樹脂、水溶性アクリル樹脂、マレイン化ポリプタジエン、マレイン化イソプレンあるいはそれらの変性樹脂である特許請求の範囲第5項記載の方法。 3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化塩合型水性エマルションならびにその製造方法に係り、さらに詳しくは乾性油脂肪酸の残基が分子内に相みこまれた重合体エマルションで酸化重合により耐食性、耐水性の特にすぐれた塗膜を与える

ことのできる水性エマルションならびにその製法に関するものである。

α. β-エチレン性不飽和単量体を乳化盤合して得られるアクリルエマルションは非溶剤型の塗料ベースとして有用である。しかしながらこういったエマルションは塗膜物性をエマルション樹脂の分子量のみに依存しているため耐水性、耐溶剤性、耐薬品性、硬度等の点で問題があり、特に耐食性の点では溶剤型、就中アルキド樹脂塗料には違く及ばない。

高分子はでしかも酸化硬化型の樹脂を乳化塩合の乳化剤として使用し酸化硬化型のにこれが増し、大口のはないのでは、ないないのは、ないないのでは、ないないのでは、ないないのは、ないないのとして、アクリル値合体の側鎖に乾性油脂を

および/または半乾性油脂肪酸の残基を有する桶 造をもつ 脂肪酸変性アクリル 重合体の水溶化物を 乳化剤としてビニル単量体を乳化腫合させ酸化型 ビニル蜇合体エマルションを得ることが提案され ている(特別昭5.2-108471月)。しかし 該エマルションは前述のような安定性、着色等の 問題は解決し得ても、分散安定剤とエマルション の核を形成する高分子との化学的な結合がないた め物性はもっぱら量的に多い核を形成する高分子 に依存し、耐溶剤性、耐薬品性、防食性におとり、 また分散安定剤はその性質上、限られた構造に限 定され樹脂設計が狭くなり、しかも樹脂の酸価が 商いため耐水性の劣ったものしか得られない。従 って本発明の目的は耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、 硬度の改善された、特に耐食性に優れたエマルシ ョンを提供するにある。本発明のさらに別の目的 は酸化垂合で樹脂ピヒクルたるポリマーが三次元 化されそれにより上記の如き優れた諸特性の逡股 を与えうる水性エマルションを提供するにある。

さらにまた別の目的は上記水性エマルションの製

造方法を提供するにある。

アクリルエマルションにおいては共重合体の平

均分子量が例えば100.000~600.00 〇の如くかなり大であることが塗膜性能面上必要 とされており、平均分子量が小さいと乾燥性、耐 水性などが劣ると考えられている。しかしながら 本発明にかかるアクリル共重合体はその特異な構 造 組成 から、 塗装 後に 酸化 重合に より ポリマー 自 身三次元化され高分子化されるため、エマルショ ン自体が高分子崩である必要はなく、数平均分子 量で約20.000程度のものであれば充分にそ の効果があらわれる。またあまり高分子量のもの はかえって製造が困難であるとの理由から、共重 合体の数平均分子量は約20、000~300。 000の範囲の設計せられる。しかしながらエマ ルション樹脂の数平均分子量は乳化剤等他の共存 物質によっても左右されるので上記は絶対的なも のではなくある程度の変動は許容されるものと解 されるべきである。本発明にかかる酸化漿合型水 性エマルション(アクリルエマルション)の共重 合体を構成する成分の1つは、乾性油脂肪酸およ び/または半乾性油脂肪酸とα、βーエチレン性

ルエステル類: アクリルアミドおよびメタクリルアミドなどの不飽和アミド化合物: スチレン、ビニルトルエン、αーメチルスチレンなどのスチレン系モノマー: アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル: 酢酸ピニル等があげられ、それらの 1 種または 2 種以上を組合わせて使用する。

本発明のエマルションは上記共重合体が水中に

上記酸化重合型水性エマルションは、既に述べ

重合温度は20~100℃で行われるが40~80℃で重合するのが好ましい。 重合触媒をしては水浴性の過酸化物、 過硫酸 カリ、 過硫酸 アンは 過級 な 用いられ、 特に酸 媒 が用いられ、 特に酸 媒 が用いられ、 特 に 酸 以 か より な また と が な の レドックス 系 触 媒 で ある。 また メ アクソ、 四 塩 化 炭 紫 、 で と も で き る か 分子 量 額 整 剤 を 使 用 する こともできる。

乳化質合により製造された上記 非難合体の数平均分子量は約20.000~300.000である。

本発明にかかるエマルションは塗装後、酸化生合により樹脂自体の三次元化で耐水性、耐溶剤性、耐燥性に優れ、硬度の大なる皮膜を与え、特に耐食性の点で従来の溶剤型アルキド樹脂塗料に匹敵する効果を示す点に於て極めて特徴のあるものである。

以下実施例ならびに比較例により本発明を説明する。例文中「部」および「%」は「簠簋部」および「強鼠器」となり、 は「簠簋部」お

た乾性補脂肪酸および/または半乾性補脂肪酸と α、βーエチレン性不飽和酸のグリシジルエステ ルとの反応で得られる脂肪酸変性単量体 2 ~ 6 0 重量部と、共重合可能な他のα、β-エチレン性 不飽和単量体 9 8 ~ 4 0 質量部とを、水性媒体中、 界面活性剤および/または高分子保護コロイドの 存在下に乳化重合させることにより好都合に製造 せられる。界面活性剤としては通常乳化腫合に使 用せられる任意の公知のものが用いられるが、例 えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸石け ん、アルキル硫酸エステル等の陰イオン性活性剤 および/あるいはポリオキシエチレンアルキルエ ーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソ ルピタン脂肪酸エステル等の非イオン性活性剤が 好都合に用いられる。また乳化安定剤として、水 沼性アルキド樹脂、水溶性アクリル樹脂、マレィ ン化ポリプタジェン、マレイン化イソプレン等水 溶性の离分子保護コロイドを使用することもでき

乳化種合は従来公知の方法で行うことができる。

#### 実施例1

1 - (a)

あまに油脂肪酸

237部

メタクリル酸グリシジル

119部。

ハイドロキノン

O . 4 80

テトラエチルアンモニウムプロマイド

O. 2 AB

を反応容器の入れ、攪拌しながら170~180 での温度で反応を行った。エポキシ型とカルポキシル基の付加反応は、残存カルポキシル基の量を 測定しながら追跡した。反応が完了するまで約3 時間かかった。

1 - (b)

提拌器、冷切器、温度制御装置、 窒素導入 管を備えた 1 リットルコルペンに、脱イオン水 3 7 0 部、 ラウリル硫酸ナトリウム(花玉石鹼社製: エマール 0 ) 4 . 2 部とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花玉石鹼社製:エマルゲン 9 3 5 ) 1 4 部を仕込み、 提拌下で温度を 8 0 ℃に昇温した。別に用意した過硫酸カリウム 1 . 4 部

7

4 日 4 没 合 物 と し て 1 - (a) の付加反応物 2 1 部、スチレン35 部、メタクリル酸メチル140 部、メタクリル酸 n- T チル49 部、アクリル酸 7 部を用いる以外は実施例1と同じ方法で不揮発分45.3%、粘度250cpのエマルションを得た。樹脂

部、ポリオキシエチレンソルピタンモノラウレー ト(花玉石鹼社製:トゥイーン20)2.7部を 仕込み、攪拌下で温度を50℃に昇温した。別に、 過硫酸アンモニウム1、75部を脱イオン水80 部に溶解したものと、亜硫酸水素ナトリウム1. 75部を脱イオン水80部に溶解したものを用意 した。一方、脱イオン水140部に前記の界面活 性剤すなわちドデシルペンゼンスルフォン酸ナト リウムの2.5部とポリオキシエチレンソルビタ ンモノラウレート10、6部を溶解したものを攪 拌しながら3~(a)の付加反応物140部、ス チレン28部、メタクリル酸エチル87、5部、 メタクリル酸2ーエチルヘキシル70部、メタク リル酸ヒドロキシエチル21郎、アクリル酸3. 5部の混合物をゆっくりと添加し、約5分後に反 応単量体のプレエマルションをえた。 1 リットル コルベン中の乳剤水溶液が50℃であることを確 かめたのち、先に用意した過硫酸アンモニウムの 水溶液と亜硫酸水素ナトリウムの水溶液を3時間 3 0 分で終了するように別個に滴下した。開始削

の数平均分子量は約150,000であった。 実施例3

3 - (a)

サフラワー油脂肪酸

236部

メタクリル酸グリシジル

131部

ハイドロキノン

0.4部

テトラエチルアンモニウムプロマイド

0.2部

エチルセロソルブ

898

を反応容器に入れ、攪拌しながら130~140 での温度で反応を行った。エポキシ基とカルボキシル基の付加反応は、残存カルボキシル基の協会を 測定しながら追跡した。反応が完了するまで約4 時間かかった。このものを120℃に保ち、攪拌 しながら減圧下で脱溶剤した。

3 - (b)

授拌器、冷却器、温度制御装置、窒素導入管を備えた1リットルコルベンに、脱イオン水220 部、ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム(花王石絵社製:ネオベレックスNo.G)1.0

の摘下をはじめて約15分後窒素流入下で先に用態したプレエマルションを3時間かかって滴下した。反応開始剤の水溶液が滴下終了後、温度を60℃に1時間保ち、反応を終了した。この方法により、不揮発分10、4%、粘度200cp、のエマルションを得た。樹脂の数平均分子量は約120、000であった。

実施例 4

1 - (a)

235 AB

メタクリル酸グリシジル

119部

ハイドロキノン

トール油脂肪酸

0.488

テトラエチルアンモニウムプロマイド

() 2部

を反応容器に入れ、攪拌しながら140~150 での温度で反応を行った。エポキシ基とカルボキシル基の付加反応は残存カルボキシル基の量を測定しながら追跡した。反応が完了するまで約4.5時間かかった。

4 - (b)

エチルセロソルブ100部を反応容器に入れ、 加熱して120℃にした。次に以下に示す割合の 混合物をこの溶液に2時間かかって滴下した。反 応は窒素流入下で行った。

4-(a)の付加反応物	6	0部
メ タ ク リ ル 酸 n-フ チ ル	1	2 部
スチレン	1	5 BB
アクリル酸		3 813
アソビスイソブチロニトリル		4 86

海下終了後1時間にアソビスイソプチロニトリル 1 部を反応溶液に加え、さらに2時間120℃に 保ち、反応を終了した。120℃減圧下で脱溶剤 し、不揮発分96%、酸価95のトール油脂肪酸 変性のアクリル重合体をえた。

4 - (c)

提拌器、冷却器、温度制御装置、窒素導入管を備えた1リットルコルベンに4~(b)でえたトール油脂肪酸変性のアクリル塩合体78部、プチルセロソルブ10部、脱イオン水400部、ジメチルエタノールアミン12部を仕込み、攪拌して

9 5 0 cpで あった。 また 樹脂 の 数 平均 分 子 量 は 約 7 0 , 0 0 0 で あった。

#### 比較例1

実施例1のエマルション製造工程(1-(b))において単量体混合物としてスチレン66部、メタクリル酸メチル150部、アクリル酸n-ブチル128部アクリル酸6部を用いる以外は実施例1 と同じ方法でエマルションを製造した。単単体組成は実施例1の1-(a)の付加反応物52.5 部を比例的に振りわけたものである。このエマルションは不揮発分45.0%、粘度350cpであった。本樹脂の数平均分子量は約150.000

#### 比較例2

実施例4のエマルション製造工程(4 - (c ))において単量体混合物としてメタクリル酸メチル1 1 9 部、スチレン3 9 部、アクリル酸 n-ブチル9 2 部を用いる以外は実施例4 と同じ方法でエマルションを製造した。単量体組成は実施例4 - (c )での4 - (a )の付加物25 部を比例的に

#### 実施例5

実 施 例 4 の 4 ー ( b ) で え た ト ー ル 油 崩 肪 酸 姿性 の ア ク リ ル 重 合 体 の か わ り に 、 油 長 4 0 % の サフ ラワー 油 変 性 ア ル キ ド 樹 脂 ( 酸 価 6 5 、 水 酸 価 4 3 、 数 平 均 分 子 黄 1 2 4 0) を 7 8 部 用 い る ほか は 実 施 例 4 と 同 じ 方 法 で エ マ ル ショ ン を え た 。この エマ ル ションは 、 不 揮 発 分 3 9 . 9 % 、 粘 度

振りわけたものである。このエマルションは不抜発分 4 0 . 4 %、粘度 8 0 0 cpであった。 なお 樹脂の数平均分子目は約 7 0 . 0 0 0 であった。

(以下余白)

## 第1条

			実	施	例		It •	文 [5]
制線項目		_ 1	2	3	4	5	1	2
7 7	. (注1) 1 温 水 性	0		0	0	0	×	-Δ
日間所	(注2) イソルト スプレー性	0	0	0	0	0	×	Δ
操りの	(社3)	Н	нв	F	F	Н	3B	нв
塗       膜   牛   世.	(注1) =シロール スポット		チヂミ	0	0	チヂミ	×	チヂミ
能製	(注5)	1 5 kg	1 2 kg	18kg	16kg	1 2 kg	8 kg	7 kg
3 時の 間性 後能	(注6) 撥水性	0	0	•	0	0	×	0

塗 膜 を ひっかき キズ の 生 成 する 硬度 の 一 段下 の 硬度 記号で表示

(注 4 ) キシロールスポット

遊 膜上にキシレンを 1 摘落し、キシレン揮発 後の 塗 膜状態を 観察、チヂミは 硬化しているが、 硬化不良を示す

- ◎ 異常なし
- 〇 殆んど異常なし
- □ 少しチヂミあり
- ×溶解
- (注5)剝離強度

塗膜上に水を1滴落し、塗膜の水をはじく状態を観察

- ◎ よく撥水し、異常なし
- 〇 異常なし
- △ 溶解傾向
- × 溶解
- (注6) 撥水性

アドビジョンテスター (エルコメータ社) を 使用 尚試験ならびに評価は次の通りに行った。

(注1)耐温水性

4 0 ℃の温水中に 2 週間浸漬し、透膜に発生 する異常を観察し、

- ◎ 異常なし
- 〇 小さなフクレが少し存在する
- 口 小さなフクレが存在し、つやが少しひけている
- Δ フクレが多い、またはつやがひけている
- × フクレが多く、つやもひけている
- (注2)耐ソルトスプレー性

5%塩水を40℃で120時間スプレーした

後のサビ発生の状態を観察し

- ◎ サビの発生なし
- 〇 点サビが少し発生
- 口 糸サビがところどころ発生
- Δ サビが多い
- × サビ多く、塗膜剥離あり
- (注3)鉛築硬度

6 B ~ 9 日硬度記号の三菱ユニ鉛錐を用い、

 $\bigcirc$  >  $\bigcirc$  >  $\triangle$  >  $\times$ 

特許出願代理人 弁理士 伊 藤

